

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年12月6日
Date of Application:

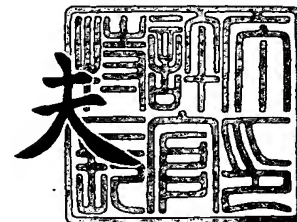
出願番号 特願2002-355598
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-355598]

出願人 オリエント化学工業株式会社
Applicant(s):

2003年10月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3085821

【書類名】 特許願

【整理番号】 K373P

【提出日】 平成14年12月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 9/097

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市讃良東町 8 番 1 号 オリエント化学工業株式会社内

【氏名】 安松 雅司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市讃良東町 8 番 1 号 オリエント化学工業株式会社内

【氏名】 黒田 和義

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市讃良東町 8 番 1 号 オリエント化学工業株式会社内

【氏名】 山手 修

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市讃良東町 8 番 1 号 オリエント化学工業株式会社内

【氏名】 佐藤 香織

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市讃良東町 8 番 1 号 オリエント化学工業株式会社内

【氏名】 日方 淳

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市讃良東町 8 番 1 号 オリエント化学工業株式会社内

【氏名】 油科 平八

【特許出願人】

【識別番号】 000103895
【氏名又は名称】 オリエント化学工業株式会社
【代表者】 高橋 昭博

【代理人】

【識別番号】 100088306
【弁理士】
【氏名又は名称】 小宮 良雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014719
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0202858

【プルーフの要否】 要

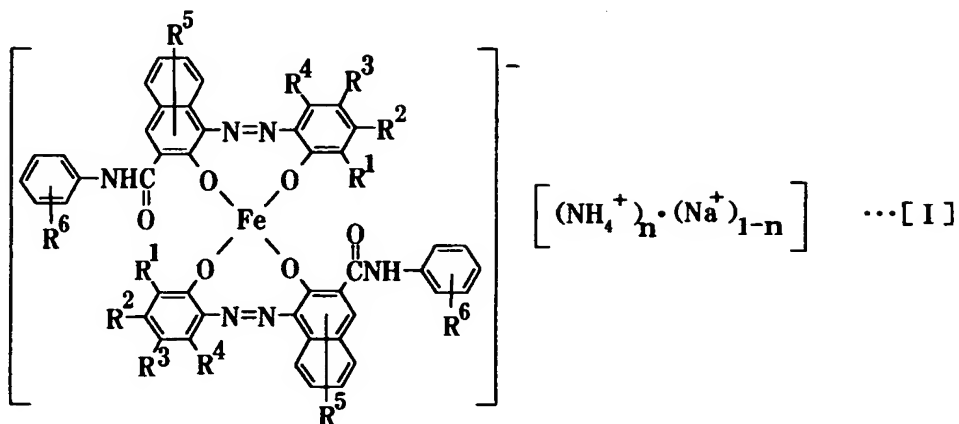
【書類名】 明細書

【発明の名称】 荷電制御剤およびそれを含有する静電荷像現像用トナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記化学式 [I]

【化 1】



(式 [I] 中、R¹～R⁴は、夫々同一または異なり、水素原子、炭素数 1～18 で直鎖または分岐鎖のアルキル基、炭素数 2～18 で直鎖または分岐鎖のアルケニル基、置換基を有していてもよいスルホンアミド基、メシル基、ヒドロキシ基、炭素数 1～18 のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、ハロゲン原子、ニトロ基、置換基を有していてもよいアリール基、

R⁵は水素原子、炭素数 1～18 で直鎖または分岐鎖のアルキル基、ヒドロキシ基、炭素数 1～18 のアルコキシ基、

R⁶は水素原子、炭素数 1～18 で直鎖または分岐鎖のアルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、炭素数 1～18 のアルコキシ基、

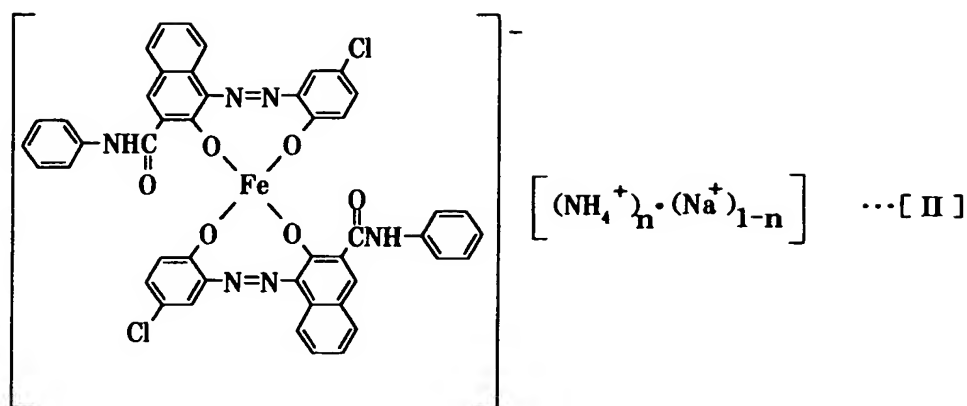
n = 0.80～0.99 である)

で示されるアゾ系鉄錯塩が含まれた平均粒径 1～4 μm の凝集粒子であって、該凝集粒子を超音波照射して微粒化した一次粒子結晶の平均粒径が最大でも 3 μm であることを特徴とする荷電制御剤。

【請求項 2】 前記式 [I] で示されるアゾ系鉄錯塩は、その一次粒子の粒径が最大でも 4 μm であることを特徴とする請求項 1 に記載の荷電制御剤。

【請求項 3】 前記アゾ系鉄錯塩が、下記化学式 [II]

【化 2】



(式 [II] 中、 n は前記と同じ) で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の荷電制御剤。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の荷電制御剤は、形状が揃った針状の該凝集粒子であることを特徴とする荷電制御剤。

【請求項 5】 前記一次粒子結晶の平均粒径から得た比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の荷電制御剤。

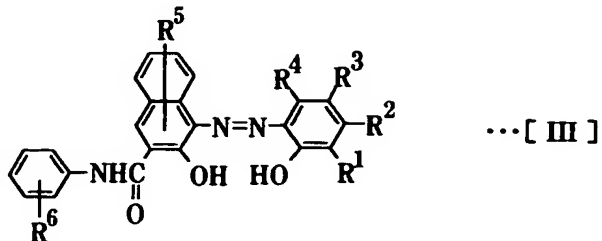
【請求項 6】 残存塩素イオンが、最大 200 ppm であることを特徴とする請求項 1 に記載の荷電制御剤。

【請求項 7】 残存硫酸イオンが、最大 100 ppm であることを特徴とする請求項 1 に記載の荷電制御剤。

【請求項 8】 n -ブタノールを $0.01 \sim 1.00$ 重量% 含有していることを特徴とする請求項 1 に記載の荷電制御剤。

【請求項 9】 ジアゾ化カップリング反応をして、下記化学式 [III]

【化 3】



(式 [III] 中、 $R^1 \sim R^6$ は、前記と同じ)

で示されるモノアゾ化合物を得る第1工程、モノアゾ化合物を鉄化する第2工程、対イオンを調製して、前記式[I]で示されるアゾ系鉄錯塩を得る第3工程、該アゾ系鉄錯塩を濾取し、乾燥する第4工程を有する荷電制御剤の製造方法において、該第2工程および／または該第3工程を、水を少なくとも70重量%含んでいるn-ブタノールとの混合溶媒中で、反応を行うことを特徴とする荷電制御剤の製造方法。

【請求項10】 前記水-n-ブタノールの混合溶媒中、n-ブタノールが0.5～9.0重量%含まれていることを特徴とする請求項9に記載の荷電制御剤の製造方法。

【請求項11】 請求項9および10のいずれかに記載の製造方法で製造された荷電制御剤。

【請求項12】 請求項1～8および11のいずれかに記載の荷電制御剤と、トナー用樹脂とが含有されていることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項13】 間隙をあけて静電潜像担持体に対峙して配置された現像剤担持体上に、請求項12に記載の静電荷像現像用トナーが含まれている現像剤を吸着させて層を形成し、該層中のトナーを静電潜像担持体に吸着させて静電潜像を現像する工程を有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項14】 前記現像剤担持体上に、最大900cm/分の周速度で、前記層が形成されることを特徴とする請求項13に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、静電荷像現像用トナーや紛体塗料に使用されるアゾ系鉄錯塩が含まれている負帯電性荷電制御剤、およびそれが含有されている静電荷像現像用トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

複写機、プリンター、ファクシミリ等に利用されている電子写真システムは、摩擦帯電させたトナーにより感光体上に静電潜像を現像し、記録紙上に転写し定

着させるものである。

【0003】

トナーの帯電の立ち上がり速度を速めたり、トナーを十分に帯電させその荷電量を適切に制御しつつ安定化して帯電特性を高めたり、静電潜像の現像速度を早めつつ鮮明な画像を形成したりするため、予めトナーに荷電制御剤が添加される。このような荷電制御剤として、例えば特開昭61-155464号公報に記載された負帯電性の金属錯塩が用いられている。

【0004】

近年の複写機やプリンターの解像度向上等の高性能化、電子写真システムでの高速現像のみならず低速現像等の用途の拡大に伴い、トナーの帯電の立ち上がりをより速くし、より優れた帯電特性を発現させ、鮮明で高解像度の画像を形成させることができ、簡便に製造できる荷電制御剤が求められていた。また、構造体表面の電荷に、静電気帯電した粉体塗料を引き付け、焼き付ける静電粉体塗装に使用される粉体塗料にも用いることができる荷電制御剤が、求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記課題を解決するためになされたもので、帯電の立ち上がりが速く、優れた帯電特性を発現させ、鮮明で高解像度の画像を形成させることができ、簡便に製造できる荷電制御剤、その製造方法、それを含有する静電荷像現像用トナー、およびこのトナーを用いた画像形成方法を提供することを目的とする。

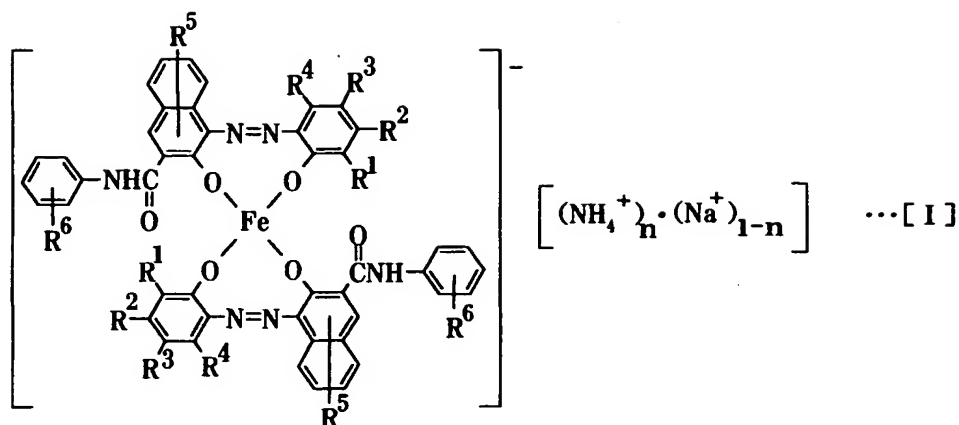
【0006】

【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するためになされた本発明の荷電制御剤は、下記化学式[I]

【0007】

【化 4】



【0008】

(式 [I] 中、 R^1 ～ R^4 は、夫々同一または異なり、水素原子、炭素数 1～18 で直鎖または分岐鎖のアルキル基、炭素数 2～18 で直鎖または分岐鎖のアルケニル基、置換基を有していてもよいスルホンアミド基、メシル基、ヒドロキシ基、炭素数 1～18 のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、ハロゲン原子、ニトロ基、置換基を有していてもよいアリール基、

R^5 は水素原子、炭素数 1～18 で直鎖または分岐鎖のアルキル基、ヒドロキシ基、炭素数 1～18 のアルコキシ基、

R^6 は水素原子、炭素数 1～18 で直鎖または分岐鎖のアルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、炭素数 1～18 のアルコキシ基、

$n = 0.80 \sim 0.99$ である)

で示されるアゾ系鉄錯塩が含まれた平均粒径 1～4 μm の凝集粒子であって、該凝集粒子を超音波照射して微粒化した一次粒子結晶の平均粒径が最大でも 3 μm である。

【0009】

この荷電制御剤は微細であるので、ジェットミルのような強力な粉碎装置を用いて粉碎をする必要がない。平均粒径がこの範囲にある微細な凝集粒子である荷電制御剤とトナー用樹脂とを、例えば熔融混練して得た粒径数 μm の静電荷現像用トナーは、走査電子顕微鏡で観察したとき、トナー粒子中に荷電制御剤が万遍なく分散しており、その結果、トナー粒子表面に多くの荷電制御剤が露出し、均

等で、優れた帯電特性を発現する。荷電制御剤の凝集粒子の平均粒径が $4\ \mu\text{m}$ を超えると、分散性が低下し、トナーの帯電特性が悪くなってしまう。荷電制御剤は、平均粒径が $1\sim 3\ \mu\text{m}$ の凝集粒子であると一層好ましい。

【0010】

荷電制御剤は、前記式[I]で示されるアゾ系鉄錯塩の一次粒子の粒径が最大でも $4\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0011】

この荷電制御剤は、極微細な一次粒子の複数個が会合して、平均粒径 $1\sim 4\ \mu\text{m}$ の凝集粒子を形成していると推察される。微粒化した一次粒子が前記の範囲より大きいと、前記と同数程度の複数個会合する凝集粒子の荷電制御剤は、平均粒径 $4\ \mu\text{m}$ を超えてしまう。

【0012】

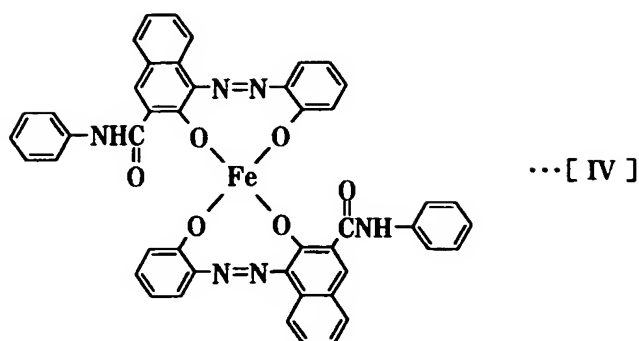
前記の存在比のアンモニウムイオンとナトリウムイオンとの対イオンを有するアゾ系鉄錯塩が含まれた荷電制御剤を用いて調製した静電荷像現像用トナーは、静電潜像を現像する際に低速であっても高速であっても帯電の立ち上がりが速い。さらに十分な荷電量を帯電させることができ、安定して帯電を維持できる。 n がこの範囲から外れると、静電潜像を現像する際に低速なほど帯電の立ち上がりが遅くなり、荷電量が少なくなってしまう。 $n=0.92\sim 0.98$ であると一層好ましい。

【0013】

このアゾ系鉄錯塩のアニオン成分の共通な中心骨格は、下記構造式[IV]

【0014】

【化5】

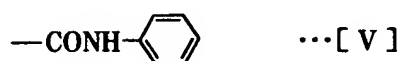


【0015】

に示すとおり、鉄原子を中心金属に有し、モノアゾ化合物2モル当量に対し鉄原子の1モル当量で金属化した構造を有している。このモノアゾ化合物はナフチル環を有し、このナフチル環は下記の基[V]、

【0016】

【化6】



【0017】

で示されるアニリド基で置換されている。このようなアニリド基で置換されたナフチル環を有するモノアゾ化合物、およびそれから誘導されるアゾ系鉄錯塩は、いずれも非油溶性が高まる。

【0018】

このようなアゾ系鉄錯塩は、固体と固体との反応になり易いため反応し難く、さらに結晶化が難しい。また、トナー樹脂との相溶性が低下するので、結晶の分散が不均一になり易い。そのために、アゾ系鉄錯塩をより微細な粒子にして、均一に分散させることが、荷電制御性に優れた良好な現像特性を有するトナーとするのに、重要である。

【0019】

以下に、前記式[I]で示されるアゾ系鉄錯塩を例示する。

【0020】

置換基 R^1 ~ R^4 は、それぞれ、同じであっても異なってもよく、水素原子；炭素数 1 ~ 18 で直鎖または分岐鎖のアルキル基例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基；炭素数 2 ~ 18 で直鎖または分岐鎖のアルケニル基例えばビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル；置換基を有していても有していなくてもよいスルホンアミド基；メシル基；ヒドロキシ基；炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基；アセチルアミノ基；ベンゾイルアミノ基；ハロゲン原子例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子；ニトロ基；フッ素原子や塩素原子や臭素原子のようなハロゲン原子、水酸基、アルキル基、またはアリール基で例示される置換基を有していてもよく有していなくてもよいアリール基例えばフェニル基、ナフチル基である。

【0021】

R^5 は、水素原子；炭素数 1 ~ 18 で直鎖または分岐鎖のアルキル基例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基；ヒドロキシ基；炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基である。

【0022】

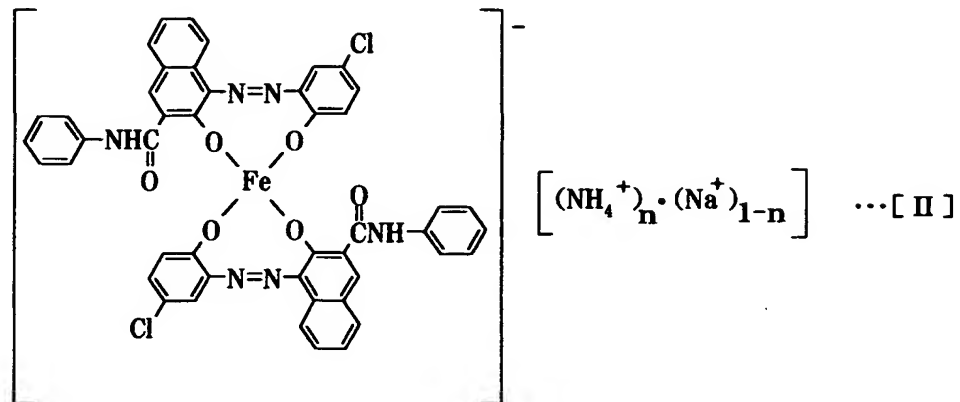
R^6 は、水素原子；炭素数 1 ~ 18 で直鎖または分岐鎖のアルキル基例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基；ヒドロキシ基；カルボキシ基；ハロゲン原子；炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基である。

【0023】

式 [I] に示されるアゾ系鉄錯塩は、より具体的な化合物として下記化学式 [II]

【0024】

【化 7】



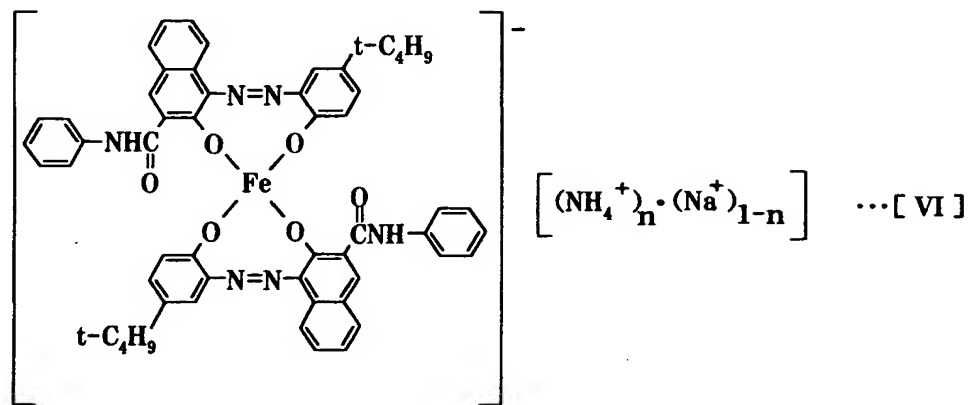
(化学式 [II] 中、n は前記と同じ) で示される化合物であることが好ましい。

【0025】

式 [I] に示されるアゾ系鉄錯塩は、下記化学式 [VI] ~ [XIII]

【0026】

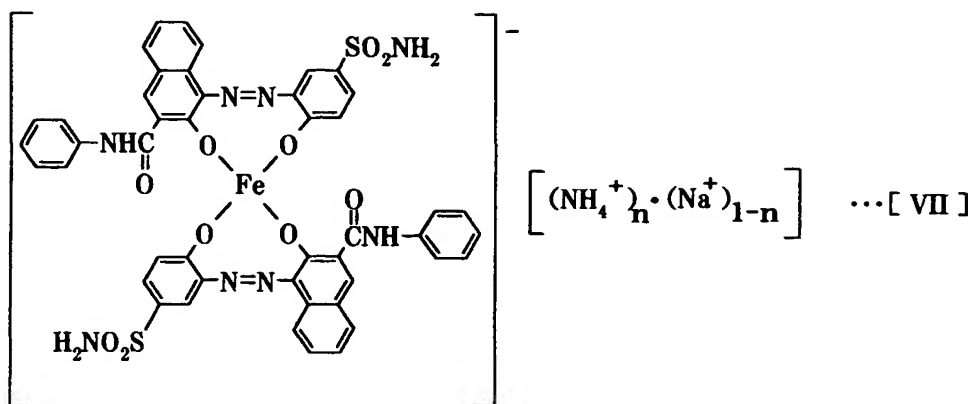
【化 8】



(化学式 [VI] 中、t-C₄H₉-はターシャリーブチル基)

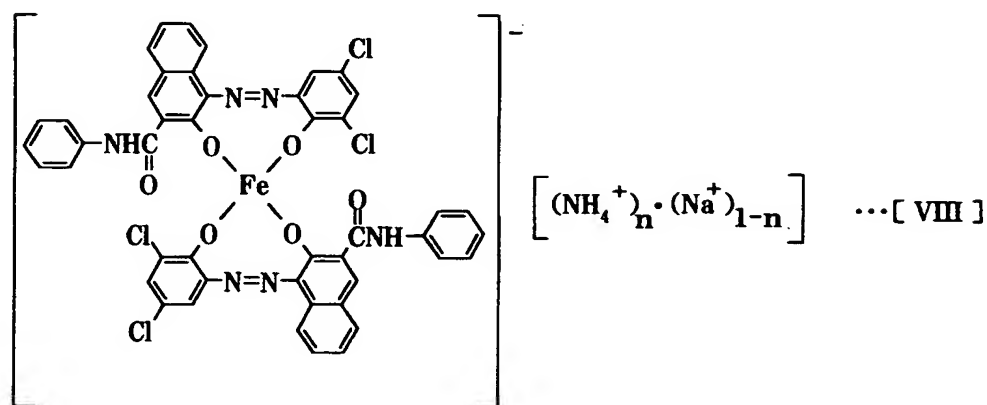
【0027】

【化 9】



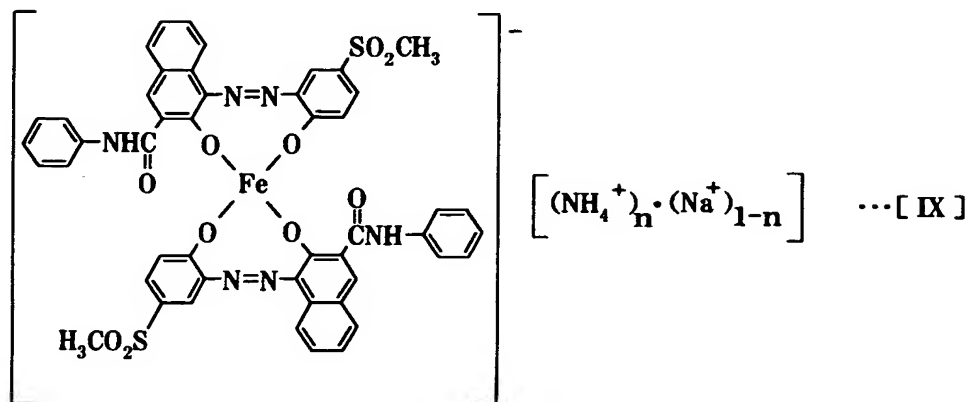
【0028】

【化 10】



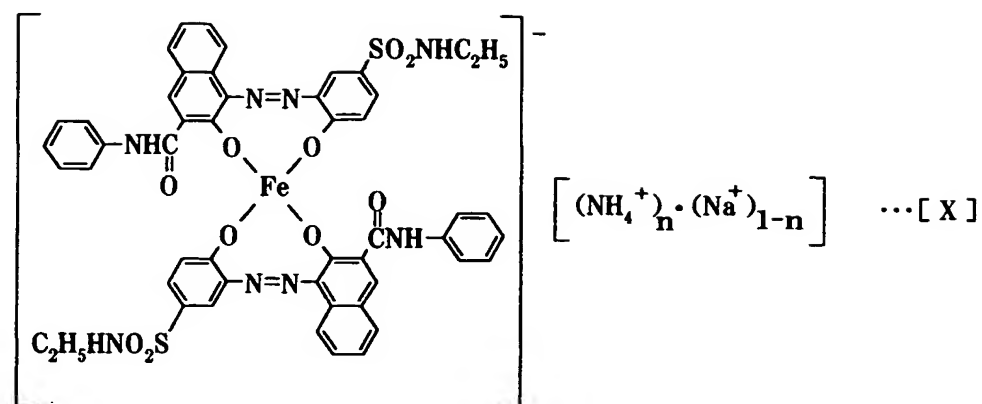
【0029】

【化 11】



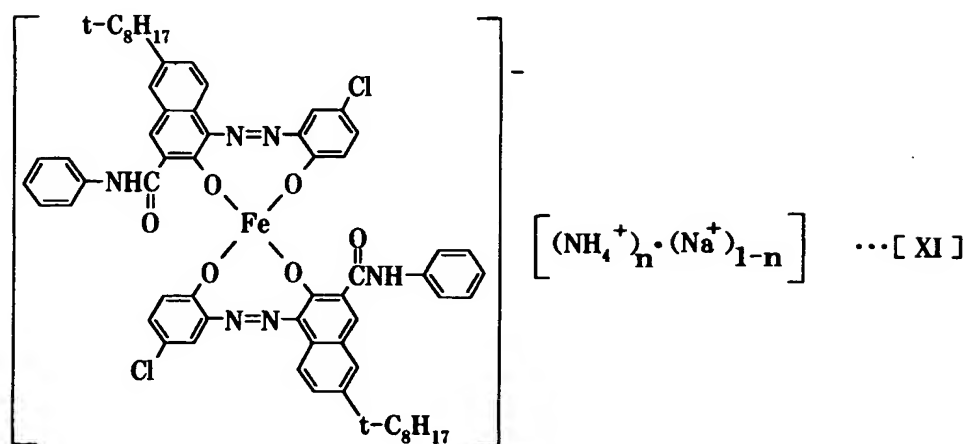
【0030】

【化12】



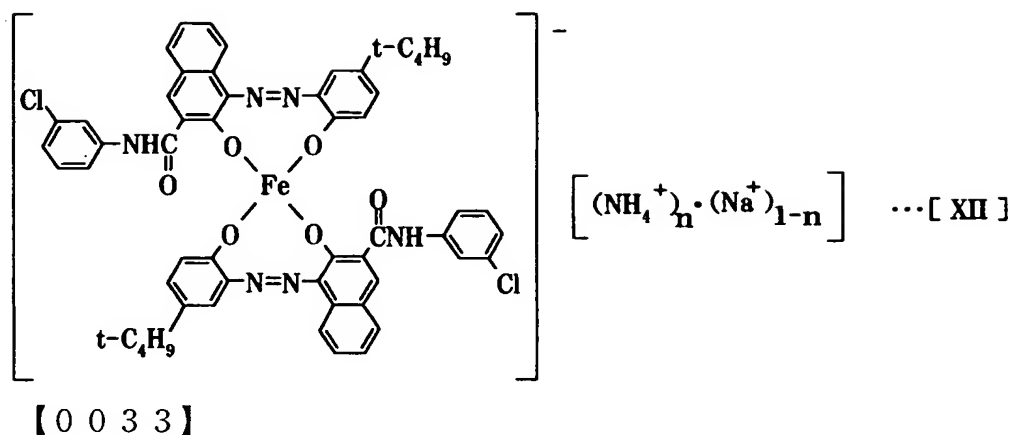
【0031】

【化13】

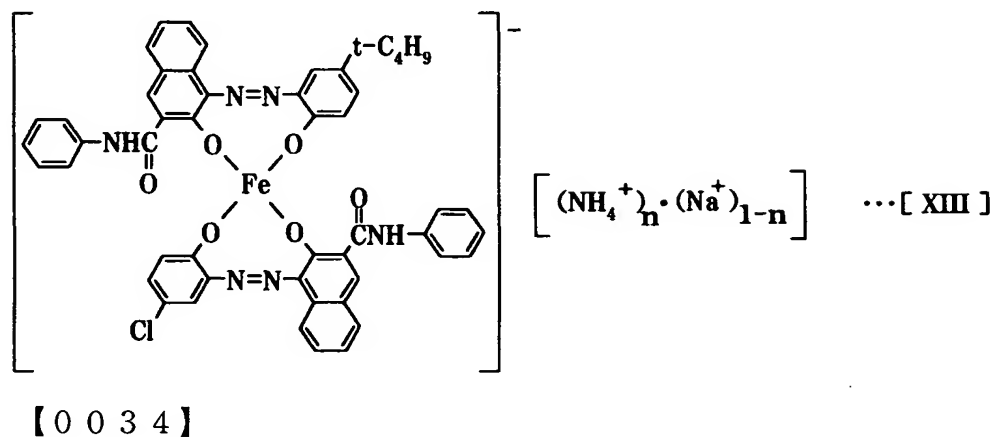
(化学式 [XI] 中、 $t\text{-C}_8\text{H}_{17}$ -はターシャリーオクチル基)

【0032】

【化14】



【化15】



(化学式 [VI] ~ [XIII] 中、n は前記と同じ) で示される化合物であってもよい。中でも、前記化学式 [II] で示される化合物が特に好ましい。

【0035】

この荷電制御剤を走査電子顕微鏡で拡大すると、前記の大きさであって形状の揃った針状の凝集粒子として観察される。この針状の凝集粒子は、長さが約 2 ~ 5 μm で、幅が約 0.5 ~ 1.0 μm の粒子として観察される。形状の揃った荷電制御剤を含有するトナーは、帯電性が均質となるので、ムラのない鮮明な静電潜像を形成することができる。

【0036】

荷電制御剤の一次粒子結晶の平均粒径と一次粒子の表面積とを検討すると、一次粒子結晶の平均粒径から得た比表面積が 10 m^2/g 以上であることが好まし

い。この範囲であると、荷電制御剤の帯電制御性がよくなる結果、高解像の画像が得られる。 $15\text{ m}^2/\text{g}$ であると一層好ましい。

【0037】

荷電制御剤は、*n*-ブタノールを0.01～1.00重量%含有していることが好ましい。*n*-ブタノールを用いて反応させることにより、平均粒径が微細な荷電制御剤が得られ、また少量の*n*-ブタノールを含有する荷電制御剤は凝集が起りにくいというえ、トナー中に微細に分散する結果優れたトナーが得られるものと推測される。

【0038】

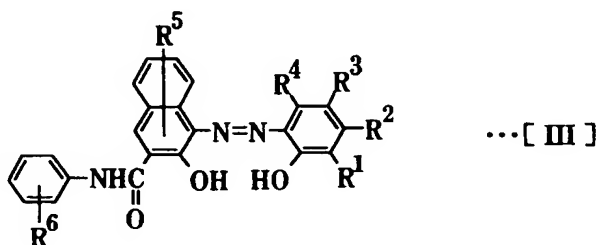
荷電制御剤中の残存塩素イオンが、最大200ppmであることが好ましい。また、荷電制御剤中の残存硫酸イオンが最大100ppmであることが好ましい。荷電制御剤は、純度が高いほど帯電特性が向上する。

【0039】

本発明の前記化学式[I]で示されるアゾ系鉄錯塩を含んでいる荷電制御剤の製造方法は、ジアゾ化して、下記化学式[III]

【0040】

【化16】



【0041】

(式 [III] 中、 R^1 ～ R^6 は、前記と同じ)

で示されるモノアゾ化合物を得る第1工程、モノアゾ化合物を鉄化する第2工程、対イオンを調製して、前記式[I]で示されるアゾ系鉄錯塩を得る第3工程、該アゾ系鉄錯塩を濾取し、乾燥する第4工程を有する荷電制御剤の製造方法において、該第2工程および／または該第3工程を、水-*n*-ブタノールの混合溶媒中で行うというものである。

【0042】

この製造方法によれば、生成するモノアゾ化合物、およびアゾ系鉄錯塩は結晶化し易い。この製造方法の各工程で、反応物および生成物の結晶の粒径が微細となる。このように微細にコントロールすることが、反応収率、およびアゾ系鉄錯塩が含まれた凝集粒子である荷電制御剤やその一次粒子結晶の粒子を得るために、大きく影響する要因である。この製造方法において、反応を水系で行う場合に、*n*-ブタノールを添加することにより、高収率に反応が進み、アゾ系鉄錯塩の結晶を微細な粒子に調整することができる。

【0043】

第1工程は、水中、または水-有機溶剤混合溶液中、好ましくは*n*-ブタノール-水混合溶液中で、常法のジアゾ化カップリング反応をしてモノアゾ化合物を得ることが好ましい。

【0044】

第2工程は、水中、または水-有機溶剤混合溶液中、好ましくは*n*-ブタノール-水混合溶液（水：*n*-ブタノールの重量比が、99.9～70：0.1～30の混合溶媒）中で、第1工程で得られたモノアゾ化合物を、硫酸第二鉄、硫酸第一鉄、塩化第二鉄、塩化第一鉄、硝酸第二鉄で例示される鉄化剤により鉄化することが好ましい。*n*-ブタノールを添加することにより、得られる荷電制御剤の平均粒径を調整できる。第2工程における反応混合液全体にする*n*-ブタノールの存在比は、0.5～9.0重量%より好ましくは2.0～8.0重量%である。この反応時の好ましいpHは2～4である。

【0045】

第3工程は、アンモニア水、硝酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウムで例示されるアンモニウム化剤を用い、対イオンを調製するというものである。

【0046】

先ずモノアゾ化合物を鉄化する第2工程の後に、対イオンを調製する第3工程を行ってもよく、この第2工程と、この第3工程とを同時に行ってもよい。また、対イオンの調製の際に、先ず対イオンを全てNa⁺またはH⁺とし、その後、

前記化学式〔I〕の所望の対イオン比 n となるよう調製してもよい。対イオンの調製は、水系または／および非水系で行うことができるが、水系の方が低コストであり、反応物と生成物とが結晶化し易くなるうえ、これらの結晶の粒径を微細にコントロールすることができる。

【0047】

第1～第3工程のうち複数の工程を連続して同一反応器内で行ってもよく、各工程毎に別々な反応器で行ってもよい。また、各工程で反応液を取り出すことなくワンポットで行ってもよい。各工程で反応ごとに中間生成物を濾取し、中間生成物のウェットケーキを得たり、このウェットケーキを乾燥して乾燥品を得たりして、ウェットケーキや乾燥品を中間体として次の反応に用いてもよい。

【0048】

この製造方法において重要な点は、生成物であるアゾ系鉄錯塩の対イオンの Na^+ の存在量を、所望の量に調整することである。そのために先ず、第1工程で例えば亜硝酸ナトリウムを用いジアゾ化カップリング反応させて得られる反応液、およびモノアゾ化合物中の Na 量の測定をする必要がある。モノアゾ化合物に残存する Na 量を控除して、水酸化ナトリウム量を調整して、第2工程でモノアゾ化合物を分散させた n -ブタノール-水混合液に加え、更に鉄化剤を加え、鉄化反応することにより、所望の対イオンの存在比のアゾ系鉄錯塩を簡便に得ることができる。得られた荷電制御剤は粒径が微細であり、形状が揃っているので、粉碎および分級する必要がなく、簡便に製造でき実用的である。

【0049】

水酸化ナトリウム量と、 n -ブタノール量と、 pH とが前記の適当な範囲から外れると、荷電制御剤は平均粒径 $4\mu\text{m}$ を超えてしまう。このような荷電制御剤は、攪拌ミルや乳鉢等を用いた弱い力での解砕では平均粒径 $1\sim 4\mu\text{m}$ にすることができないので、ジェットミルのような強力な高速気流下で粉碎しなければならない。

【0050】

得られた荷電制御剤を乾燥すると、静電気等で引き寄せられ $1\text{mm}\sim$ 数 cm 程度の塊状となるが、攪拌ミルのような解砕機や乳鉢により、容易に $1\sim 4\mu\text{m}$ の

凝集粒子へ解砕される。この凝集粒子は、粒径が微細であり、形状が揃っている
ので、軽度の粉碎処理である解砕を施すことによって、十分に安定な品質を示す
。

【0051】

荷電制御剤は、この製造方法で製造されていることが好ましい。

【0052】

荷電制御剤は、静電荷像現像用トナーや紛体塗料に含有させるものである。

【0053】

本発明の静電荷像現像用トナーは、前記の荷電制御剤、およびトナー用樹脂が
含有されている。トナー用樹脂は、例えばスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、エ
ポキシ樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂である。着色剤、磁性材料、流
動性改善剤、オフセット防止剤が含有されていてもよい。高速機器用のトナーと
するために、酸価の高いトナー用樹脂を用いてもよい。酸価値は20～100 m
g KOH/gであることが好ましい。

【0054】

トナーには、例えばトナー用樹脂100重量部に対して、荷電制御剤0.1～
10重量部、着色剤0.5～10重量部が含まれている。

【0055】

このトナーを摩擦して負に帯電させて、複写した画像は鮮明で高品質である。
このトナーは、帯電の立ち上がりが速いので、高速複写のみならず、最大周速度
600 cm/分以下の低速複写の際にも、明瞭な静電潜像を形成して、鮮明で高
解像度の画像を形成することができ、コピー特性が優れている。

【0056】

本発明の画像形成方法は、間隙をあけて静電潜像担持体に対峙して配置された
現像剤担持体上に、前記の静電荷像現像用トナーが含まれている現像剤を吸着さ
せて層を形成し、該層中のトナーを静電潜像担持体に吸着させて静電潜像を現像
する工程を有している。

【0057】

この画像形成方法は、前記現像剤担持体上に、最大900 cm/分の周速度で

、前記層が形成されると好ましい。

【0 0 5 8】

【実施例】

以下、本発明の荷電制御剤、およびそれを含有する静電荷像現像用トナーの実施例を詳細に説明する。

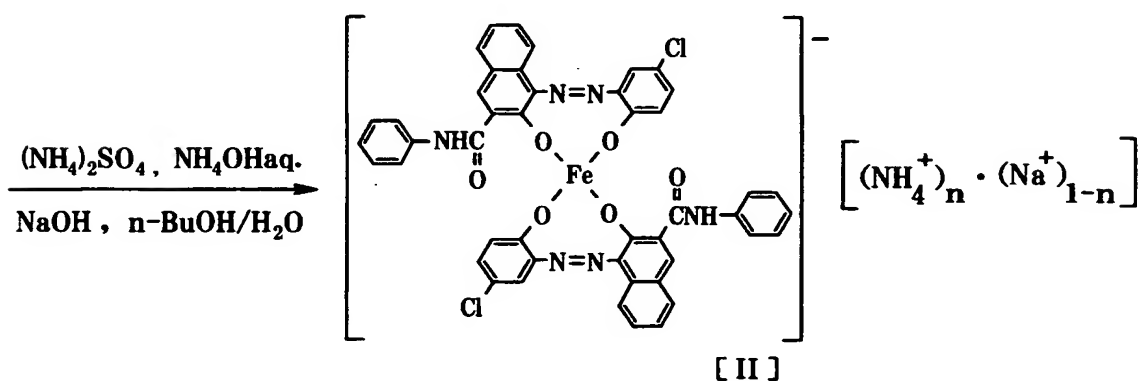
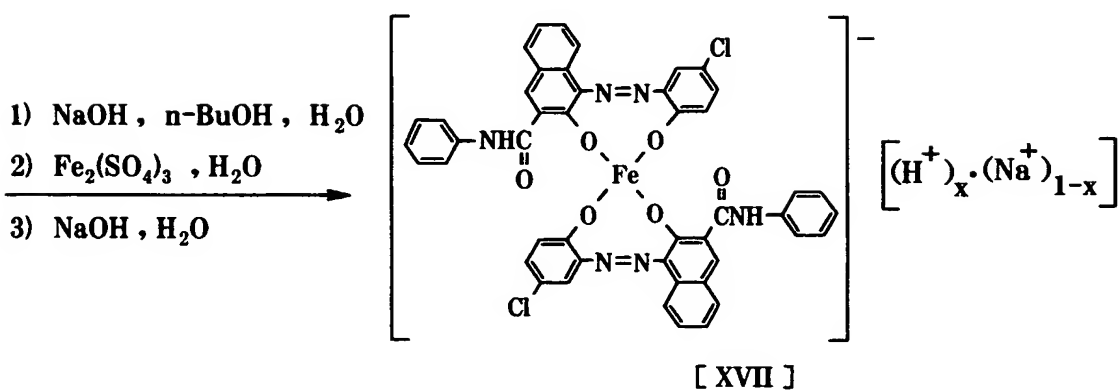
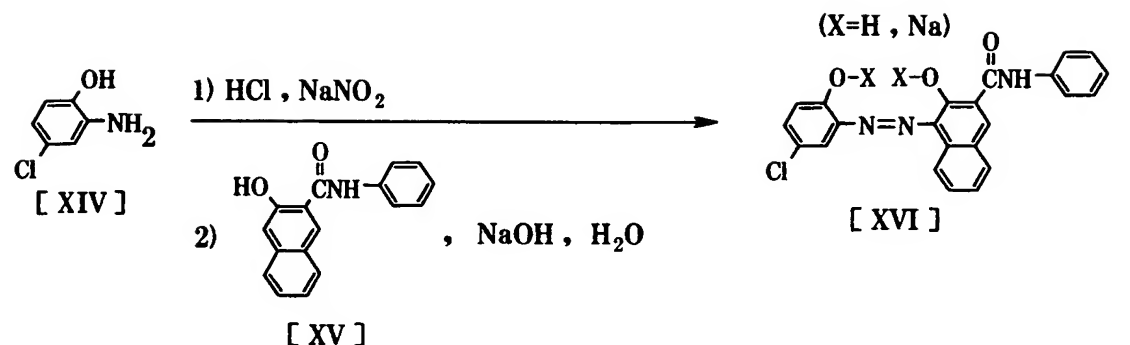
【0 0 5 9】

(実施例 1)

前記化学式 [II] で示されるアゾ系鉄錯塩を含む荷電制御剤の製造方法について、この錯塩の合成の一例である下記化学反応式を参照しながら説明する。

【0 0 6 0】

【化 17】



【0061】

出発物質である 2-アミノ-4-クロロフェノール (化学式 [XIV]) 5.8.
 1 g と、濃塩酸 120.0 g とを、水 680.3 g に加え、次いで反応系の外部
 から氷冷しながら 36% の亜硝酸ナトリウム水溶液 36.3 g を徐々に加え、ジ

アゾ化してジアゾニウム塩を得た。ナフトールAS（化学式 [XV] ） 17.4 g と 20.5 % の水酸化ナトリウム水溶液 280 g とを水 800 ml に溶解させた水溶液に前記ジアゾニウム塩溶液を短時間で滴下し、2 時間反応させた。その後、析出したモノアゾ化合物（化学式 [XVI] ）を濾取、水洗し、含水率 78.4 % のウエットケーキ 688.4 g を得た。

【0062】

このモノアゾ化合物（化学式 [XVI] ）のウエットケーキ一部を乾燥し、Na 含有量を原子吸光にて測定したところ 2.88 % であった。このウエットケーキの固形分に対して、色素に残存する Na 量を控除して、20.5 % の水酸化ナトリウム水溶液 25.0 g を、このモノアゾ化合物（化学式 [XVI] の化合物）のウエット 285.4 g を分散させた n-ブタノール-水（94.3 g : 1180 g）混合液に加え、80℃まで加熱し、30 分攪拌分散させた。次いで 41 % の硫酸第二鉄水溶液 36.0 g を滴下した。その後、96℃まで加熱し、2 時間加熱還流し、水素イオン含有アゾ系鉄錯塩（化学式 [XVII] ）を合成した。更に加熱還流しディーンスタークを用い水- n-ブタノール液 126.9 g を除去した。室温まで冷却後、硫酸アンモニウム 19.4 g 及び 25 % アンモニア水 20.0 g を加え、96℃で 2 時間加熱還流させ対イオン交換を行った。反応終了後、放冷し沈殿したアゾ系鉄錯塩（化学式 [II] ）を濾取、水洗し、所望の荷電制御剤として、57.3 g 得た。

【0063】

これを乾燥すると、1 mm～数 cm 程度の塊状となるので、攪拌ミルで解砕したり、乳鉢で搗り潰したりして、粉末にした。

【0064】

この荷電制御剤について、以下の理化学分析、および物性評価を行った。

【0065】

（走査電子顕微鏡観察）

走査電子顕微鏡 S2350（（株）日立製作所製の商品名）を用い、試料の粒径と形状を観察した。拡大して観察したところ、一次粒径が 1～4 μm であり、揃った略針状であった。

【0 0 6 6】

(凝集粒子である荷電制御剤の平均粒径の測定)

荷電制御剤約 2 0 m g を、活性剤 スコアロール 1 0 0 (花王(株)製の商品名) 2 m L および水 2 0 m L の溶液に加え混合液とし、粒度分布測定器 L A - 9 1 0 ((株)堀場製作所製の商品名) 内の分散水約 1 2 0 m L に、この混合液の約 1 m L を加え、1 分間超音波振動させた後、粒度分布を測定した。凝集粒子である荷電制御剤の平均粒径は 2 . 2 μ m であった。

【0 0 6 7】

(荷電制御剤を微細分散させた一次粒子結晶の平均粒径)

凝集粒子である荷電制御剤約 2 0 m g を、活性剤 スコアロール 1 0 0 (花王(株)製の商品名) 2 m L および水 2 0 m L の溶液に加え混合液とし、1 0 分間超音波振動させたこの混合液の 1 ~ 2 滴を、粒度分布測定器 L A - 9 1 0 ((株)堀場製作所製の商品名) 内の分散水約 1 2 0 m L に加え、更に 1 分間超音波振動させ凝集粒子を一次粒子結晶に微細分散させた後、粒度分布を測定した。このときの粒度分布測定結果が、走査電子顕微鏡による粒径の観察結果と大きく異なる場合、さらに 5 分間超音波振動させ十分に一次粒子結晶に微細分散させてから、再度粒度分布を測定した。荷電制御剤の一次粒子結晶の平均粒径は 1 . 6 μ m であった。

【0 0 6 8】

(荷電制御剤の比表面積)

比表面積測定器 N O V A - 1 2 0 0 (Q U A N T A C H R O M E 社製の商品名) を用い、荷電制御剤の比表面積 (B E T) を測定した。空セル (9 m m - 大) を秤量した後、セルの 4 / 5 程度 (約 0 . 2 g) サンプルを入れた。乾燥室にセルをセットし、1 2 0 $^{\circ}$ C にて 1 時間、加熱脱気した。セルを放冷後、秤量し、サンプル重量を算出した後に、分析ステーションに取り付けて測定した。その結果、平均粒径を用いて換算した荷電制御剤の一次粒子結晶の比表面積は、1 5 . 3 m ² / g であった。

【0 0 6 9】

(アンモニウムイオン量およびナトリウムイオン量の測定)

原子吸光測定器 A A - 6 6 0 ((株)島津製作所製の商品名)と、元素分析測定器 2 4 0 0 I I C H N S / O (パーキンエルマー社製の商品名)とを用い、荷電制御剤中の N a 含有量等を測定した結果、対イオンとしての存在比率は、アンモニウムイオンが 9 7 . 2 m o l % であり、ナトリウムイオンが 2 . 8 m o l % であった。

【 0 0 7 0 】

(残存塩素イオン量および残存硫酸イオン量の測定)

イオンクロマト測定器 D X - 3 0 0 (D I O N E X 社製の商品名)を用い、荷電制御剤に残存する塩素イオン量と硫酸イオン量を測定した。その結果、塩素イオン量は 1 1 2 p p m であった。硫酸イオン量の検出限界は 1 0 0 p p m であるが、硫酸イオン量はこの検出限界以下であった。

【 0 0 7 1 】

(n-ブタノール含有量の測定)

ガスクロマト測定器 S E R I E S I I 5 8 9 0 (H E W L E T T P A C K A R D 社製の商品名)を用い、荷電制御剤中の n-ブタノール含有量を測定した。その結果、n-ブタノール含有量は、0 . 2 2 重量%であった。

【 0 0 7 2 】

これらの結果を、表 1 に示す。

【 0 0 7 3 】

(実施例 2)

実施例 1 と同様な手順により製造量が異なる別なロットとしてモノアゾ化合物(化学式 [XVI])を合成し、濾取、水洗し、含水率 7 3 . 8 % のウェットケーキ 1 6 2 0 . 4 g を得た。

【 0 0 7 4 】

このモノアゾ化合物(化学式 [XVI])のウェットケーキ部を乾燥し、N a 含有量を原子吸光にて測定したところ 1 . 9 0 % であった。このウェットケーキの固形分に対して、色素に残存する N a 量を控除して、2 0 . 5 % の水酸化ナトリウム水溶液 2 2 . 0 5 g を、このモノアゾ化合物(化学式 [XVI] の化合物)のウェット 1 6 0 g を分散させた n-ブタノール-水 (3 2 . 1 2 g : 2 8 3 .

39 g) 混合液に加え、80℃まで加熱し、30分攪拌分散させた。次いで41%の硫酸第二鉄水溶液24.5 gを滴下した。その後、93℃まで加熱し、2時間加熱還流し、水素イオン含有アゾ系鉄錯塩(化学式 [XVII]) を合成した。更に加熱還流しディーンスタークを用い水-n-ブタノール液34.3 gを除去した。室温まで冷却後、硫酸アンモニウム3.32 g及び25%アンモニア水13.65 gを加え、96℃で2時間加熱還流させ対イオン交換を行った。反応終了後、放冷し沈殿したアゾ系鉄錯塩(化学式 [II]) を濾取、水洗し、所望の荷電制御剤として、38.7 g得た。

【0075】

これを乾燥すると、1mm～数cm程度の塊状となるので、攪拌ミルで解砕したり、乳鉢で搗り潰したりして、粉末にした。

【0076】

この荷電制御剤について、実施例1と同様にして、理化学分析、および物性評価を行った。走査電子顕微鏡で観察したところ、平均粒径が1～4 μmであり、揃った略針状であった。凝集粒子である荷電制御剤の平均粒径は、3.5 μmであった。荷電制御剤を微細分散させた一次粒子結晶の平均粒径は、1.8 μmであった。実施例2の荷電制御剤について、理化学分析および物性評価を行った結果を、まとめて表1に示す。

【0077】

(実施例3)

始発物質である2-アミノ-4-クロロフェノール(化学式 [XIV]) 17.42 gと、濃塩酸28.07 gとを、160.0 gの水に加え、次いで反応系の外部から氷冷しながら36%の亜硝酸ナトリウム水溶液23.49 gを徐々に加え、ジアゾ化してジアゾニウム塩を得た。ナフトールAS(化学式 [XV]) 26.33 gと20.5%の水酸化ナトリウム水溶液59.90 gとを水200 gに溶解させた水溶液に前記ジアゾニウム塩溶液を短時間で滴下し、2時間反応させた。その後、析出したモノアゾ化合物(化学式 [XVI]) の反応液にブタノール12.42 g加え、80℃まで加熱し、30分攪拌分散させた。次いで41%の硫酸第二鉄水溶液23.90 gを滴下した。この時の反応液のpHは、2.47

であった。その後、97℃まで加熱し、2時間加熱還流し、アゾ系鉄錯塩（化学式 [XVII]）を合成した。更に加熱還流しディーンスタークを用い水-n-ブタノール液7.2gを除去した。35℃まで冷却後、硫酸アンモニウム19.82gおよび25%アンモニア水27.20gを加え、97℃で2時間加熱還流させカウンターイオン交換を行った。反応終了後、放冷し沈殿したこのアゾ系鉄錯塩（化学式 [II]）を濾取、水洗し、所望の荷電制御剤として、41.9g得た。

【0078】

この荷電制御剤について、実施例1と同様にして、凝集粒子の平均粒径を測定したところ4.0μmであった。走査電子顕微鏡で粒径と形状を観察したところ、粒径が最大4μmであった。実施例3の荷電制御剤について、理化学分析および物性評価を行った結果を、まとめて表1に示す。

【0079】

（比較例1）

実施例1と同様にして得た中間物であるモノアゾ化合物（化学式 [XVI]）のウェットケーキの固形分に対して色素に残存するNa量を考慮して、このモノアゾ化合物（化学式 [XVI]）のウェット285.4gを分散させた水1180gに、20.5%の水酸化ナトリウム水溶液25.0gを加え、80℃まで加熱し、30分攪拌分散させた。次いで41%の硫酸第二鉄水溶液36.0gを滴下した。その後、85℃まで加熱し、2時間加熱還流し、反応を行った。得られるアゾ系鉄錯塩（化学式 [XVII]）の反応率は19.3%であった。得られた結晶形を観察すると、不均一で固まりであった。

【0080】

この荷電制御剤について、実施例1と同様にして、凝集粒子の平均粒径を測定したところ22.4μmであった。走査電子顕微鏡で粒径と形状を観察したところ、粒径が最大40μmであった。比較例1の荷電制御剤について、理化学分析および物性評価を行った結果を、まとめて表1に示す。

【0081】

【表 1】

表 1

評価項目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
平均粒径 (μm)	凝集粒子	2. 2	3. 5	4. 0	22. 4
	一次粒子	1. 6	1. 8	2. 1	14. 8
対イオンとしての 存在モル比率 (%)	Na^+	2. 8	7. 5	15. 8	100
	NH_4^+	97. 2	92. 5	84. 2	0
残存塩素イオン量 (ppm)		112	検出限界 以下	147	115

【0082】

次に、本発明の荷電制御剤を用いた静電荷像現像用トナーを試作した例について説明する。

【0083】

(実施例 4)

実施例 1 で得られた荷電制御剤の 1 重量部

スチレン-アクリル共重合樹脂 CPR-600B (三井化学(株)製の商品名) の 100 重量部、

カーボンブラック MA-100 (三菱化学(株)製の商品名) の 6 重量部、

低重合ポリプロピレン ビスコール 550P (三洋化成(株)製の商品名) の 2 重量部

を予備混合しプレミックスを調製した。このプレミックスを加熱ロールで熔融混練し、この混練り物を冷却した後、超遠心粉碎器で粗粉碎した。得られた粗粉碎品を、分級器付きのエアージェットミルにより微粉碎すると、粒径 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ の黒色トナーが得られた。

【0084】

このトナー 5 重量部と、鉄粉キャリア TEFV200/300 (パウダーテッ

ク社製の商品名) 9 5 部とを、3つのドラム内に装填した。現像ローラーの周速度を各々 (A) 1 2 0 0 c m / 分、(B) 9 0 0 c m / 分、(C) 6 0 0 c m / 分で回転させ、経時的なトナーの摩擦荷電量について、ブローオフ帯電量測定器 T B - 2 0 0 (東芝ケミカル(株)製の商品名) を使用したブローオフ法により測定した。その結果を図 1 の (A) ~ (C) に示す。

【0 0 8 5】

(比較例 2)

比較例 1 の荷電制御剤を用いたこと以外は、実施例 4 と同様に試作した比較例のトナーについても、同じようにして摩擦荷電量を測定した。その結果を図 1 の (A) ~ (C) に示す。

【0 0 8 6】

図 1 から明らかなおとおり、実施例のトナーは、高速回転であるか低速回転であるかに係わらず、帯電の立ち上がりが速く、さらに荷電量が高かった。

【0 0 8 7】

【発明の効果】

以上、詳細に説明したように、本発明の荷電制御剤は、微細で形状が揃っており、ジェットミル等により粉碎する必要がなく、簡便に製造できる。さらに、帯電立ち上がりが速く、荷電量が高い。そのため、低速複写から高速複写に至る幅広い用途の静電荷像現像用トナーに、使用される。また、静電粉体塗装に使用される粉体塗料にも使用できる。荷電制御剤は、有害な重金属を含まず、安全性が高く、環境を汚染しない。

【0 0 8 8】

この荷電制御剤を含有する静電荷像現像用トナーは、帯電の立ち上がりが速い。このトナーは、荷電制御剤がトナー中に均等に分散しており、負電荷に帯電し均一で高い荷電量のまま長時間安定して維持できる。このトナーは、電子写真システムにおいて静電潜像を現像する際に用いられる。この像を転写して記録紙に形成した画像は、安定して鮮明で高解像度であり、カブリがなく綺麗である。

【図面の簡単な説明】

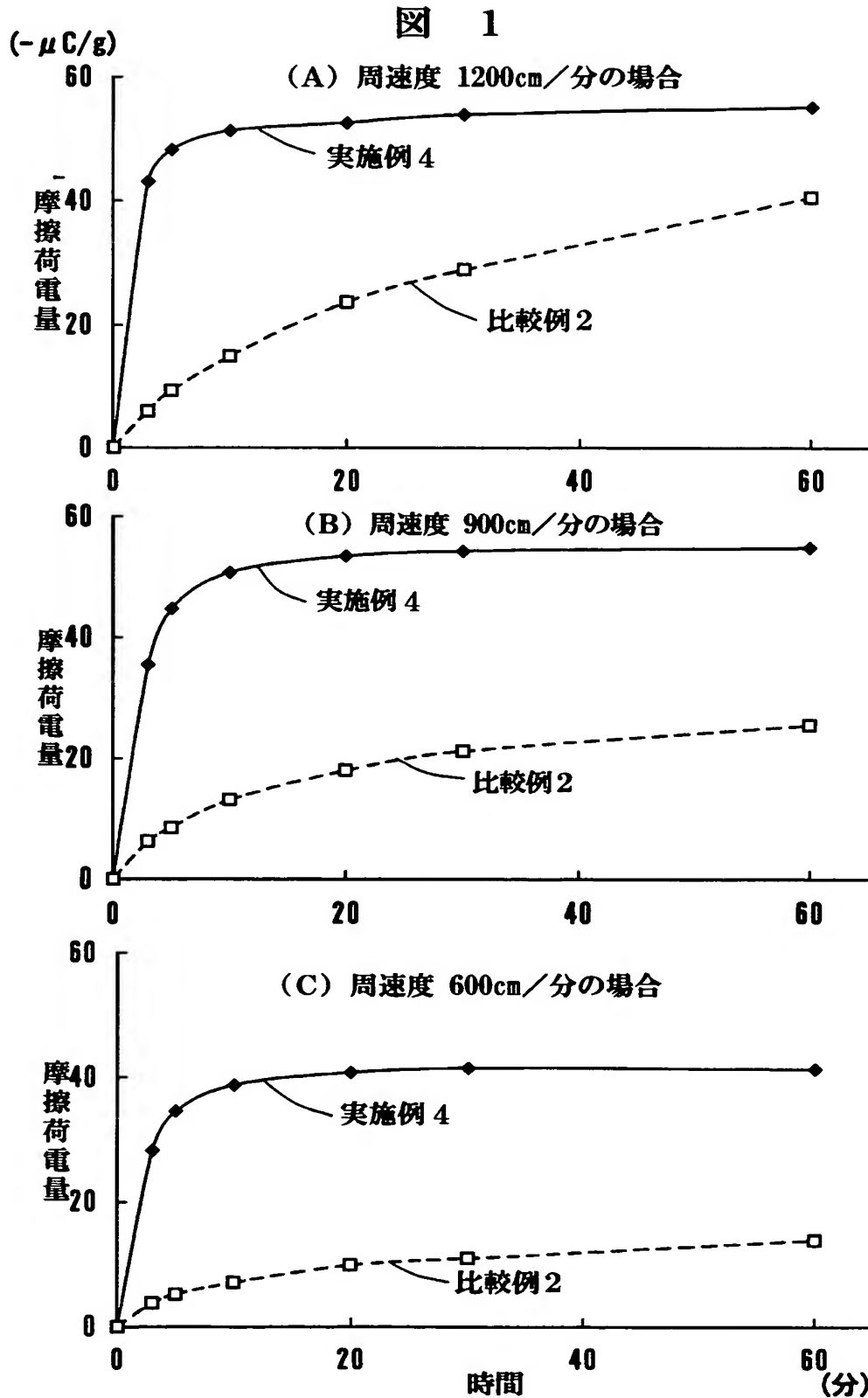
【図 1】

本発明を適用する静電荷現像用トナーを装填したドラムの回転数毎における、
摩擦荷電量と回転時間との相関関係を示す図である。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

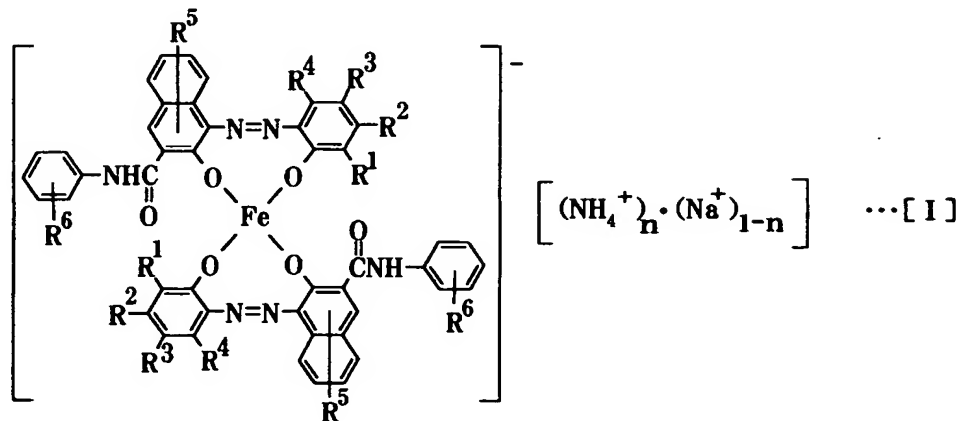
【課題】

帯電の立ち上がりが速く、優れた帯電特性を発現させ、鮮明で高解像度の画像を形成させることができ、簡便に製造できる荷電制御剤、およびそれを含有する静電荷像現像用トナーを提供する。

【解決手段】

荷電制御剤は、下記化学式 [I]

【化 1】



(式 [I] 中、 R^1 ～ R^4 は、夫々同一または異なり、水素原子、アルキル基、アルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アリール基； R^5 は水素原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基； R^6 は水素原子、アルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基； $n=0.80\sim0.99$ である)で示されるアゾ系鉄錯塩が含まれている凝集粒子である。静電荷像現像用トナーは、荷電制御剤と、トナー用樹脂とが含有されている。

【選択図】 なし。

特願 2 0 0 2 - 3 5 5 5 9 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 0 3 8 9 5]

1. 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変 更 理 由]

新 規 登 録

住 所

大阪府大阪市旭区新森 1 丁 目 7 番 1 4 号

氏 名

オリエント化学工業株式会社